

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA A
(1961)

Dr. Venancio Deulofeu

Tema 1. Reducción de compuestos orgánicos.

- a) Catálisis heterogénea. Hidrogenación. Metales que se emplean. Ubicación en el sistema periódico y estructura atómica. Los principales metales catalizadores de hidrogenación a baja y alta presión. Platino, paladio, níquel, cromito de cobre. Compuestos que se utilizan. Catalizadores industriales. Reducción de olefinas y en particular del etileno. Reducción de acetilénicos y en particular del acetileno. Reducción por transferencia de hidrógeno entre compuestos orgánicos con catalizadores.
- Hidrogenaciones industriales. Hidrogenación de aceites. Producción de metano y metanol. Producción de hidrocarburos de óxido de carbono e hidrógeno (Fischer-Tropsch). Hidrogenación del carbón (Bergius).
- b) Reducción por hidruros metálicos.
- El hidruro de aluminio y litio.
El hidruro de boro y sodio (y de potasio).
Hidruro de aluminio. Adición de olefinas. Descomposición de los trialkil aluminios.
Hidruro de boro. Hidroboración. Reducción de olefinas y acetilenos. Obtención de alcoholes primarios.
- c) Reducción de carbonilos por el método de Verley-Meerwein-Ponndorff. (Catálisis con alcoholatos o fenatos de aluminio).
- d) Reducción por metales.
- Reducción electrolítica. El caso particular de la reducción de cetonas a alcoholes.
Reducción por metales y ácidos. La reducción por metales alcalinos y alcohol (Birch).
Reducción de cetonas a hidrocarburos según Clemensen y según Wolff-Kishner.

Nota. En todos los casos para cada reacción se estudiarán los aspectos teóricos, mecanismo estereoquímico, amplitud de aplicación, formación de productos secundarios, condiciones operativas y variantes.

BIBLIOGRAFIA PARTICULAR (Tema 1)

- a) 1. Advances in Catalysis and Related Subjects. Academic Press. New York. Un volumen anual con capítulos diferentes sobre catálisis. La hidrogenación está tratada en varias oportunidades.
2. H. Adkins - Catalytic hydrogenation of esters to alcohols. Organic Reactions. Vol. 8, pág. 1, (1954).
3. D.D. Eley - Mechanism of hydrogen catalysis. Quaterly Reviews, Vol. 3, pág. 209, (1949).
4. G.C. Bond - Mechanism of catalytic hydrogenation and related reactions. Quaterly Review, Vol. 8, pág. 279, (1954).
5. L.M. Jackman - Hydrogenation - Dehydrogenation Reactions. Advance Organic Chem., Vol. 2, pág. 329, (1960).
6. P.H. Emmett - (Editor) Catalysis, Reinhold Publis. Co, Nueva York. Obra en varios volúmenes en curso de publicación.
7. R.L. Burwell - Stereochemistry and Heterogeneous Catalysis. Chem. Reviews, vol. 57, pág. 895, (1957).
- b) 1. W.G. Brown - Reductions with Lithium Aluminium Hydride. Organic Reactions, vol. 4, pág. 511, (1951).
2. E. Schenker - Anwendung von Komplexen Borhydriden und von Dihoran in der Organischen Chemie. Angew. Chemie, vol. 72, pág. 81, (1961).
3. F. Schubert y K. Lang - Neue wege zur Herstellung von Natriumborant und dessen Verwendung. Angew. Chemie., vol. 71, pág. 994, (1960).
4. N.G. Gaylord - Reduction with Complex Metal Hydrides. J. Chem. Education, vol. 34, pág. 367, (1957).
- c) 1. A.L. Wilds - Reduction with aluminium alkoxides (The Meerwein-Pondorf-Verley Reduction). Organic Reactions, vol. 2, pág. 178, (1944).
2. C. Djerassi - The Oppenauer Oxidation, Organic Reactions, vol. 4, pág. 207, (1951).
- d) 1. E.L. Martin - The Clemensen reduction. Organic Reactions, vol. 1, pág. 155, (1942).
2. D. Todd - The Wolff-Kishner Reduction. Organic Reactions. Vol. 4, pág. 378, (1948).
3. A.J. Birch - Reduction of organic compounds by metal ammonia solutions. Quaterley Reviews, vol. 4, pág. 69,
4. A.J. Birch y H. Smith - Reduction by metal-amine solutions. Quaterly Reviews, vol. 12, pág. 17, (1958).
5. D. Staschewski - Der mechanism der Clemensen - Reduktion. Angewandte Chemie, vol. 71, pág. 726, (1960).

BIBLIOGRAFIA GENERAL SOBRE METODOS ORGANICOS

1. Houben-Weyl - Publicado por E. Müller. Methoden der Organischen Chemie. G. Thieme, Stuttgart.
El tratado más grande (aún no completo) sobre las técnicas de toda clase empleadas en química orgánica.
2. A. Weissberger - Techniques in organic chemistry. Interscience, Nueva York. Un conjunto de volúmenes que aparecen en forma relativamente continuada sobre todos los métodos (físicos y químicos) que pueden utilizarse en química orgánica.
3. W. Theilheimer - Synthetic Methods in Organic Chemistry. Karger, New York. Un volumen anual.
Indice de métodos nuevos y variantes de métodos viejos en reacciones orgánicas.
4. J. Mathieu y A. Allais - Principes de Synthèse Organique. Introduction au mecanisme des reactions. Masson, París 1957. Generalización de los mecanismos de muchas reacciones.
5. J. Mathieu y A. Allais - Cahiers de Synthèse Organique. Masson, Paris. Varios volúmenes en curso de publicación.
Las reacciones están unidas en capítulos según una clasificación especial de la obra. Los mecanismos están referidos a (4).
6. P.H. Groggins - Unit processes in organic synthesis. McGraw-Hill, Nueva York.
Se estudian los grandes procesos unitarios de la síntesis orgánica con muy buena información y con vistas a la industria.
7. Newer Methods of preparative organic chemistry. Interscience, Nueva York.
Volúmenes esporádicos que contienen capítulos dedicados a nuevas técnicas en química orgánica y que son traducciones de autores alemanes.
8. Organic Reaction - Wiley, Nueva York.
Una colección de volúmenes donde cada capítulo está dedicado a una reacción. En cada uno se da la lista de todos los casos en que la reacción fue aplicada hasta el momento de la publicación.
9. W.J. Hickinbottom - Reactions of organic compounds. Longmans Green, Londres.
Un tratamiento elemental de las reacciones orgánicas.
10. Advances in Organic Chemistry, Interscience, Nueva York.
Una serie de volúmenes donde cada capítulo está dedicado a un método físico o químico en sus aplicaciones a la química orgánica.
Química Orgánica Industrial (Procesos).
11. R.E. Kirk y D.F. Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience, Nueva York.
12. Ullmans Encyklopaedia der Technischen Chemie. Urban und Schwarzenberg, Berlin.
Expresa mejor que (11) el punto de vista europeo.